

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-109697

(43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

H01L 21/027

(21)Application number : 03-272493

(71)Applicant : FUJITSU LTD  
FUJITSU VLSI LTD

(22)Date of filing : 21.10.1991

(72)Inventor : OIKAWA AKIRA  
TANAKA HIROYUKI  
MAEDA KIMIHISA

## (54) FORMATION OF RESIST PATTERN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for forming a resist pattern which can suppress diffusion of an acid catalyst when a chemical amplification type resist is heat treated and improve resolution.

CONSTITUTION: A method for forming a resist pattern has the steps of irradiating a resist composition with ionization radioactive rays by using a positive or negative resist composition containing compound for generating acid or compound for accelerating generation of the acid by irradiating it with the ray, then heat treating it, and then developing it. The heat treating time is set to 1sec to 30sec in the method.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Using a resist composition of a positive type or a negative mold containing a compound which promotes generating of a compound or acid which generates acid by the exposure of ionizing radiation, heat-treat, after irradiating with this resist composition by ionizing radiation, and it ranks second, A resist pattern formation method making this heat-treatment time into 30 or less seconds 1 second or more in a method of forming a resist pattern by developing negatives.

[Claim 2]The resist pattern formation method according to claim 1, wherein said heat-treatment time is 20 or less seconds 5 seconds or more.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the resist pattern formation method which used chemical amplification type resist, can be applied to the resist pattern formation method of semiconductor devices, such as LSI and VLSI, and relates to the resist pattern formation method which can control diffusion of an acid catalyst and can raise definition especially.

[0002] In connection with the minuteness making of an integrated circuit, when forming various patterns, the severe performance is demanded also of the indispensable resist material. In recent years, chemical amplification type resist attracts attention as a material developed in order to meet definition, sensitivity, and all the dry etching resistance demands.

[0003]

[Description of the Prior Art] Although some types exist in chemical amplification type resist, there are some which comprise base material resin, the bridge construction material, acid generator, and solvent of alkali solubility in the chemical amplification type resist of a negative mold. First, the pattern formation method of this negative-mold chemical amplification type resist carries out pattern exposure via reticle, after applying negative-mold chemical amplification type resist by the usual spin spreading. It is generated by acid only into the portion irradiated by ionizing radiation at the time of this pattern exposure. Subsequently, the resist by which pattern exposure was carried out is heat-treated. While being activated with the acid which the cross linking agent generated by this heat-treatment, base material resin is insolubilized. And the resist pattern of a negative mold is formed by developing the heat-treated resist.

[0004] In this conventional resist pattern formation method, since the acid by which it was generated activates many cross linking agents as a catalyst, while high sensitivity is realizable, it has the advantage that absorption by a sensitizing agent is reduced as compared with the publicly known resist which is not a chemical amplification type, and high resolution nature can be realized. Since phenolic resin can be used as base material resin like the publicly known resist which is not a chemical amplification type, it has the advantage that the tolerance in a following dry etching process is also maintained.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the above-mentioned conventional resist pattern formation method, since the acid catalyzed reaction by the heat-treatment after pattern exposure was used, the acid catalyst moved during heat-treatment in the inside of a resist film, acid was spread even into the unexposed portion, and the problem that definition will deteriorate had arisen.

[0006] Conventionally, as for the heat-treatment after pattern exposure, degradation of 60 seconds thru/or definition by diffusion of acid although given for 90 seconds is not avoided, but the migration length of acid increases as especially heat-treatment time becomes long, and degradation of definition becomes remarkable. So, in this invention, when heat-treating chemical amplification type resist, diffusion of an acid catalyst can be controlled and it aims at providing the resist pattern formation method which can raise definition.

[0007]

[Means for Solving the Problem] A resist pattern formation method by this invention uses a resist composition of a positive type or a negative mold which contains a compound which generates acid by the exposure of ionizing radiation for the above-mentioned purpose achievement. It heat-treats, after irradiating with this resist composition by ionizing radiation, and it ranks second and this heat-treatment time is made into 30 or less seconds 1 second or more in a method of forming a resist pattern by developing negatives.

[0008] As long as a resist composition concerning this invention is a thing of a presentation containing a compound which promotes generating of a compound or acid which generates acid by the exposure of ionizing radiation, it may be any. To a resist composition of a negative mold, for example, \*\* alkali soluble phenolic resin,

\*\* What mainly contains a compound which promotes generating of a compound or acid which generates acid by the exposure of ionizing radiation, a compound which acts as a cross linking agent of said phenolic resin under existence of \*\* acid, \*\* solvent, etc. is mentioned. To a resist composition of a positive type, for example, \*\* alkali soluble phenolic resin, \*\* A compound which promotes generating of a compound or acid which generates acid by the exposure of ionizing radiation, \*\* What mainly carries out a compound which reduces solubility over alkali of said phenolic resin, and loses the effect under existence of acid, \*\* solvent, etc., Or what mainly contains a compound which promotes generating of a compound which reacts under existence of \*\* acid and serves as alkali soluble phenolic resin, a compound which generates acid by the exposure of \*\* ionizing radiation, or acid, \*\* solvent, etc. is mentioned.

[0009]In this invention, having made a minimum of heat-treatment time into 1 second, It is because sensitivity falls remarkably and is not preferred practically, if it is made smaller than 1 second, and is because diffusion of an acid catalyst becomes remarkable, having made a maximum into 30 seconds deteriorates remarkably and its definition is not preferred practically, if it is made larger than 30 seconds. And the range of definition and heat-treatment time desirable in respect of sensitivity is 20 or less seconds 5 seconds or more.

[0010]To a compound which promotes generating of a compound or acid which generates acid by the exposure of ionizing radiation concerning this invention. For example, onium salt, such as  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$  and  $\text{Ph}_3^+\text{SbF}_6^-$ ,

$(\text{Ph}_2\text{I}^+)$  Carbonate ion content salts, such as  ${}_2\text{CO}_3^{2-}$  and  ${}_2(\text{Ph}_3\text{S}^+)\text{CO}_3^{2-}$ , Bicarbonate content salts, such as  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{HCO}_3^-$ . A compound etc. of tosylate systems, such as a triazine compound which has a chloromethyl group, other organic halogenated compounds, and alt.nitrone benzyl alcohol sulfonic ester, are mentioned.

[0011]Acid where ionizing radiation concerning this invention means corpuscular beams, such as electromagnetic waves, such as visible light, ultraviolet radiation, and X-rays, an electron beam, and an ionic line, and which is applied to this invention contains not only BURENSHUTEDDO acid but Lewis acid. Although contact bake and proximity bake are mentioned to heat-treatment concerning this invention, it is proximity bake preferably, and it can carry out by making adhesion of dust etc. hard to produce, and is more desirable than a case where it carries out by contact bake in this case.

[0012]

[Function]In this invention, since heat-treatment time was shortened rather than the case where it carries out in 60 seconds - 90 conventional seconds as heat-treatment time after an ionizing radiation exposure is performed in 30 or less seconds 1 second or more, diffusion of an acid catalyst can be controlled. For this reason, the resist pattern excellent in definition can be formed.

[0013]

[Example]Hereafter, it explains, contrasting the example of this invention with a comparative example. First, a comparative example is explained.

(Comparative example) It is abbreviation on a silicon substrate about negative-mold chemical amplification type resist (the product made by SHIPURE; sample name XP8843). Wavelength after applying to 0.7-micrometer thickness and performing 90 \*\* and heat-treatment for 60 seconds on a hot plate Pattern exposure was carried out by a 248-nm laser beam. Subsequently, it is on a hot plate promptly after pattern exposure. 130 \*\*, heat-treatment for 60 seconds (proximity bake (0.5 mm)) It carried out. And when the TMAH (tetramethylammonium hydroxide) solution of 0.14N performed paddle development for 90 seconds, were able to make the light exposure which the line of 0.4 micrometer and a space pattern resolve to 1 to 1 high-sensitivity-ize with  $20 \text{ mJ/cm}^2$ , but, a hole pattern is resolvable only to 0.45 micrometer — the hole pattern which is 0.4 micrometer was not able to be resolved.

[0014]on the other hand, it sets to light exposure  $70 \text{ mJ/cm}^2$  which the line of 0.4 micrometer and a space pattern resolve to 1 to 1 in this invention — the hole pattern of 0.4 micrometer was able to be resolved. Hereafter, the example of this invention is described concretely.

(EXAMPLE) It is abbreviation on a silicon substrate about negative-mold chemical amplification type resist (the product made by SHIPURE; sample name XP8843). Wavelength after applying to 0.7-micrometer thickness and performing 90 \*\* and heat-treatment for 60 seconds on a hot plate Pattern exposure was carried out by a 248-nm laser beam. Subsequently, it is on a hot plate promptly after pattern exposure. 130 \*\*, heat-treatment for 15 seconds (proximity bake (interval 0.5 mm)) It carried out. And the place which performed paddle development for 90 seconds in the TMAH solution of 0.14N, With the light exposure of  $70 \text{ mJ/cm}^2$  A 0.4-micrometer line and a space pattern can resolve to 1 to 1, and, moreover, are more detailed than the case of a comparative example. A 0.4-micrometer hole pattern was able to be resolved. In the comparative example, to there having been no less

than 0.10 micrometer of PIBOTARU shifts, the PIBOTARU shift could be 0.00 micrometer and it turned out that it excels in controllability at this example.

[0015]  
[Effect of the Invention]According to this invention, when heat-treating chemical amplification type resist, diffusion of an acid catalyst can be controlled and it is effective in the ability to raise definition.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-109697

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/312	A	8518-4M		
21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 K

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平3-272493	(71)出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22)出願日	平成3年(1991)10月21日	(71)出願人	000237617 富士通グイエルエスアイ株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1844番2
		(72)発明者	及川 朗 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	田中 裕之 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74)代理人	弁理士 井桁 貞一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、レジストパターン形成方法に関し、化学増幅型レジストを加熱処理する際、酸触媒の拡散を抑制することができ、解像性を向上させることができるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

【構成】 電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物を含有するポジ型またはネガ型のレジスト組成物を用い、該レジスト組成物を電離放射線で照射した後に加熱処理を施し、次いで、現像を行うことによってレジストパターンを形成する方法において、該加熱処理時間を1秒以上30秒以下にするように構成する。

(2)

特開平5-109697

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物を含有するポジ型またはネガ型のレジスト組成物を用い、該レジスト組成物を電離放射線で照射した後に加熱処理を施し、次いで、現像を行うことによってレジストパターンを形成する方法において、

該加熱処理時間を1秒以上30秒以下にすることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】 前記加熱処理時間が5秒以上20秒以下であることを特徴とする請求項1記載のレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学増幅型レジストを用いたレジストパターン形成方法に係り、LSI、VLSI等の半導体装置のレジストパターン形成方法に適用することができ、特に、酸触媒の拡散を抑制して解像性を向上させることができるレジストパターン形成方法に関する。

【0002】半導体集積回路の微細化に伴い、各種パターンを形成する際に不可欠なレジスト材料にも厳しい性能が要求されている。近年、解像性、感度及びドライエッチング耐性の全ての要求に応えるべく開発された材料として、化学増幅型レジストが注目されている。

## 【0003】

【従来の技術】化学増幅型レジストには幾つかのタイプが存在するが、ネガ型の化学増幅型レジストには例えば、アルカリ可溶性の基材樹脂、架橋材、酸発生剤及び溶剤とから構成されるものがある。このネガ型化学増幅型レジストのパターン形成方法は、まず、ネガ型化学増幅型レジストを通常のスピンドー布によって塗布した後、レチクルを介してパターン露光する。このパターン露光時、電離放射線で照射された部分のみに酸が発生する。次いで、パターン露光されたレジストを加熱処理する。この加熱処理により架橋剤が発生した酸により活性化されるとともに、基材樹脂が不溶化される。そして、加熱処理されたレジストを現像することによりネガ型のレジストパターンを形成する。

【0004】この従来のレジストパターン形成方法では、発生した酸が触媒として多くの架橋剤を活性化するため、高感度を実現することができるように、化学増幅型でない公知のレジストと比較して感光剤による吸収が低減されて高解像性を実現することができるとする利点を有する。更には、化学増幅型でない公知のレジストと同様に基材樹脂としてフェノール性樹脂を使用することができるため、後続のドライエッチング工程における耐性も保たれるという利点を有する。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記し

2

た従来のレジストパターン形成方法においては、パターン露光後の加熱処理による酸触媒反応を用いているため、加熱処理中にレジスト膜内を酸触媒が移動し、未露光部分にまで酸が拡散してしまい、解像性が劣化してしまうという問題が生じていた。

【0006】従来、パターン露光後の加熱処理は60秒乃至90秒施されていたが、酸の拡散による解像性の劣化は避けられず、特に加熱処理時間が長くなるにつれて酸の移動距離が増大し、解像性の劣化は著しくなる。そこで、本発明では、化学増幅型レジストを加熱処理する際、酸触媒の拡散を抑制することができ、解像性を向上させることができるレジストパターン形成方法を提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によるレジストパターン形成方法は上記目的の達成のため、電離放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型またはネガ型のレジスト組成物を用い、該レジスト組成物を電離放射線で照射した後に加熱処理を施し、次いで、現像を行うことによってレジストパターンを形成する方法において、該加熱処理時間を1秒以上30秒以下にするものである。

【0008】本発明に係るレジスト組成物は、電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物を含有する組成物のものであれば何れであってもよい。ネガ型のレジスト組成物には例えば、①アルカリ可溶のフェノール性樹脂、②電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物、③酸の存在下で前記フェノール性樹脂の架橋剤として作用する化合物、④溶剤等を主に含有してなるもの等が挙げられる。また、ポジ型のレジスト組成物には例えば、①アルカリ可溶のフェノール性樹脂、②電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物、③前記フェノール性樹脂のアルカリに対する溶解性を低減し、かつ、酸の存在下でその効果を失う化合物、④溶剤等を主にしてなるもの、あるいは、①酸の存在下で反応しアルカリ可溶のフェノール性樹脂となる化合物、⑤電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物、⑥溶剤等を主に含有してなるもの等が挙げられる。

【0009】本発明において、加熱処理時間の下限を1秒としたのは、1秒より小さくすると感度が著しく低下してしまって実用上好ましくないからであり、また、上限を30秒としたのは、30秒より大きくとると、酸触媒の拡散が顕著になって解像性が著しく劣化してしまって実用上好ましくないからである。そして、解像性及び感度の点で好ましい加熱処理時間の範囲は5秒以上20秒以下である。

【0010】本発明に係る電離放射線の照射により酸を発生する化合物または酸の発生を促進する化合物には、

50

(3)

特開平5-109697

3

例えば  $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{Ph}_3\text{I}^+\text{SbF}_6^-$  等のオニウム塩、 $(\text{Ph}_2\text{I}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$ 、 $(\text{Ph}_3\text{I}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$  等の炭酸イオン含有塩、 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ph}_3\text{I}^+\text{HCO}_3^-$  等の炭酸水素イオン含有塩、クロロメチル基を有するトリアジン化合物やその他の有機ハロゲン化物、オルトニトロベンジルアルコールホスホン酸エステル等のトシレート系の化合物等が挙げられる。

【0011】本発明に係る電離放射線とは、可視光、紫外光、X線等の電磁波、電子線、イオン線等の粒子線を意味し、また、本発明に係る酸はブレンシュテッド酸のみならずルイス酸も含む。本発明に係る加熱処理には、コンタクトベーク及びプロキシミティベークが挙げられるが、好ましくはプロキシミティベークであり、この場合、コンタクトベークで行う場合よりも塵等の付着を生じ難く行うことができ好ましい。

【0012】

【作用】本発明では、電離放射線照射後の加熱処理時間を1秒以上30秒以下で行うようにして、従来の60秒〜90秒で行う場合よりも加熱処理時間を短縮したため、酸触媒の拡散を抑制することができる。このため、解像性に優れたレジストパターンを形成することができる。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比しながら説明する。まず、比較例を説明する。

(比較例) シリコン基板上にネガ型化学増幅型レジスト(シプレー社製; サンプル名XP8843)を約0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で90℃、60秒の加熱処理を施した後、波長248nmのレーザ光でパターン露光した。次いで、パターン露光後直ちにホットプレート上で130℃、60秒の加熱処理(プロキシミティベーク (0.5m\*

4

\*m))を行った。そして、0.14NのTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液で90秒のバドル現像を行ったところ、0.4μmのラインとスペースパターンとが1対1に解像する露光量を20mJ/cm<sup>2</sup>と高感度化させることができたが、ホールパターンの解像を0.45μmまでしか行うことができず、0.4μmのホールパターンを解像することができなかった。

【0014】これに対して本発明では、0.4μmのラインとスペースパターンが1対1に解像する露光量70mJ/cm<sup>2</sup>において、0.4μmのホールパターンを解像することができた。以下、具体的に本発明の実施例を説明する。

(実施例) シリコン基板上にネガ型化学増幅型レジスト(シプレー社製; サンプル名XP8843)を約0.7μm厚に塗布し、ホットプレート上で90℃、60秒の加熱処理を施した後、波長248nmのレーザ光でパターン露光した。次いで、パターン露光後直ちにホットプレート上で130℃、15秒の加熱処理(プロキシミティベーク(間隔0.5mm))を行った。そして、0.14NのTMAH水溶液で90秒のバドル現像を行ったところ、70mJ/cm<sup>2</sup>の露光量にて0.4μmのラインとスペースパターンとが1対1に解像でき、しかも、比較例の場合よりも微細な0.4μmのホールパターンを解像することができた。また、比較例ではビタルシフトが0.10μmもあったのに対し、本実施例ではビタルシフトを0.05μmにすることができ、制御性に優れていることが判った。

【0015】

【発明の効果】本発明によれば、化学増幅型レジストを加熱処理する際、酸触媒の拡散を抑制することができ、解像性を向上させることができるという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 公久

愛知県春日井市高蔵寺町二丁目1844番2

富士通ヴィエルエスアイ株式会社内